

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭59—132905

⑤ Int. Cl.³
B 01 D 13/00
13/04

識別記号

庁内整理番号
D 7305—4D
7430—4D

⑬ 公開 昭和59年(1984)7月31日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 30 頁)

⑭ カプセル化半透膜、その製造方法及び使用方
法

① 特 願 昭58—252255

② 出 願 昭58(1983)12月27日

優先権主張 ③ 1982年12月27日 ④ スイス(C
H) ⑤ 7572/82—0

⑥ 発 明 者 モルデチアイ・ペリー
イスラエル国ベターチ・チクバ
ハ・ソコロブ・ストリート32

⑦ 発 明 者 リューベン・コトラロ
イスラエル国レホボット・デレ

チ・ヤブネフ11

⑧ 発 明 者 チャールズ・リンダー
イスラエル国レホボット・デレ
チ・ヤブネフ20

⑨ 発 明 者 ガーシオン・アビブ
イスラエル国テル・アビブ・ブ
ルラ・ストリート42

⑩ 出 願 人 アリゲナ・アーゲー
スイス国4051バーゼル・フレイ
エ・ストラツセ103

⑪ 代 理 人 弁理士 志賀富士弥

明 細 書

1. 発明の名称 カプセル化半透膜、その製造方
法及び使用方法

2. 特許請求の範囲

(1) 半透過性の基膜と半透過性の薄い皮膜とから
成り、皮膜は、基膜の外表面及び外部に向って開
口した細孔の内壁面にコーティングされるととも
に、2個以上の官能基を有する多官能基化合物に
よって橋かけ結合される、橋かけ結合し得る親水
性ポリマーから成る少なくとも1層を有する一方、
基膜は、2個以上の官能基を有する多官能基化合
物によって選択的に前処理されることを特徴とす
るカプセル化半透膜。

(2) 特許請求の範囲第1項に記載のカプセル化半
透膜であって、上記半透過性の基膜の外表面及び

外部に向って開口した細孔の全内壁面に、橋かけ
結合し得る親水性ポリマーから成る少なくとも1
層をコーティングし、2個以上の官能基を有する
多官能基化合物によって上記の1層を橋かけ結合
することによって得られる一方、上記半透過性の
基膜は、2個以上の官能基を有する多官能基化合
物によって選択的に前処理されることを特徴とす
るカプセル化半透膜。

(3) 特許請求の範囲第1項に記載のカプセル化半
透膜であって、上記半透過性の薄い皮膜は、

(a) 橋かけ結合し得る親水性、かつ、非イオン
性ポリマーから成る少なくとも1層を基膜に沈着
させ、2個以上の官能基を有する1個以上の多官
能基化合物であって、そのうち1個以上の多官能
基化合物がイオン基を有するものによって、上記

の1層を橋かけ結合することによって得られることを特徴とし、又は

(a₂) 橋かけ結合し得る親水性、かつ、イオン基を有するポリマーから成る少なくとも1層を基膜に沈着させ、2個以上の官能基を有する1個以上の多官能基化合物によって、橋かけ結合することによって得られることを特徴とし、又は

(a₃) 2個以上の官能基を有する多官能基化合物によって基膜を処理し、橋かけ結合し得る親水性ポリマーから成る少なくとも1層を沈着させ、それぞれ2個以上の官能基を有する2個以上の多官能基化合物によって、上記の1層を橋かけ結合することによって得られることを特徴とするカプセル化半透膜。

(4) 特許請求の範囲第3項の(a₁)によるカプセル

膜。

(6) 特許請求の範囲第3項の(a₂)によるカプセル化半透膜であって、橋かけ結合し得る親水性、かつ、イオン基を有するポリマーから成る層は、非イオン性及び/又はイオン性多官能基化合物によって橋かけ結合されることを特徴とするカプセル化半透膜。

(7) 特許請求の範囲第6項の(a₂)によるカプセル化半透膜であって、橋かけ結合し得る親水性、かつ、イオン基を有するポリマーから成る層は、このポリマー中のイオン基の帯電性と反対の帯電性を有するイオン性多官能基化合物によって橋かけ結合されることを特徴とするカプセル化半透膜。

(8) 特許請求の範囲第3項の(a₂)によるカプセル化半透膜であって、橋かけ結合し得る親水性、か

つ、非イオン性ポリマーから成る上記の層は、2個以上の官能基を有する非イオン性多官能基化合物及びイオン性多官能基化合物によって橋かけ結合されることを特徴とするカプセル化半透膜。

(5) 特許請求の範囲第3項の(a₁)によるカプセル化半透膜であって、橋かけ結合し得る親水性、かつ、非イオン性ポリマーから成る上記の層は、まずイオン性多官能基化合物、次いで非イオン性多官能基化合物によって橋かけ結合されるか又は2個の別異イオン性多官能基化合物、選択により反対帯電性のものによって、及び選択により非イオン性多官能基化合物とともに上記2個の別異イオン性多官能基化合物を使用することによって、橋かけ結合されることを特徴とするカプセル化半透

膜。イオン基を有するポリマーは、アニオン性、望ましくは非イオン性多官能基化合物によって橋かけ結合される両性のものであることを特徴とするカプセル化半透膜。

(9) 特許請求の範囲第3項の(a₃)によるカプセル化半透膜であって、上記基膜は、イオン性又は非イオン性多官能基化合物によって処理され、その後、橋かけ結合し得る親水性ポリマーが上記基膜上に沈着され、2個以上の官能基を有するアニオン性又は非イオン性多官能基化合物によって橋かけ結合されることを特徴とするカプセル化半透膜。

(10) 特許請求の範囲第1項に記載のカプセル化半透膜であって、橋かけ結合し得る親水性ポリマーから成る2層又は3層が上記基膜上に沈着され、各層は、2個以上の官能基を有する1個以上の多

官能基化合物によって橋かけ結合されることを特徴とするカプセル化半透膜。

(11) 特許請求の範囲第10項に記載のカプセル化半透膜であって、橋かけ結合し得る親水性ポリマーから成る2層は、上記基膜上に沈着され、各層は、2個以上の官能基を有する1個以上の多官能基化合物によって橋かけ結合されることを特徴とするカプセル化半透膜。

(12) 特許請求の範囲第1項に記載のカプセル化半透膜であって、上記基膜は、セルロース誘導体、ポリアクリロニトリル、芳香族ポリスルホン、ポリアミド、フッ化ポリビニリデン又はポリテトラフルオロエチレンから成る又はこれらを有することを特徴とするカプセル化半透膜。

(13) 特許請求の範囲第1項に記載のカプセル化半

透膜であって、2個以上の官能基を有する非イオン性若しくはイオン性多官能基化合物は、反応性多重結合、エポキシド基、アジリジンアルデヒド基、イミデート基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、ヒドロキシル基、カルボン酸基、無水カルボン酸基、塩化カルボン酸基を有するモノマー若しくはポリマー化合物、第3アミン又はアニオン、望ましくはハロゲンアニオンとして遊離し得る置換基を有する化合物、又はこれら置換基のいずれかの組合せを有する化合物であることを特徴とするカプセル化半透膜。

(16) 特許請求の範囲第15項に記載のカプセル化半透膜であって、上記非イオン性多官能基化合物は、塩化環式カルボン酸イミド又はエポキシド基を有する塩化環式カルボン酸イミドであることを

特徴とするカプセル化半透膜。

透膜であって、上記橋かけし得る親水性ポリマーは、窒素、酸素若しくはイオウ原子に結合した活性水素原子を有することを特徴とするカプセル化半透膜。

(14) 特許請求の範囲第13項に記載のカプセル化半透膜であって、上記橋かけ結合し得る親水性ポリマーは、ポリエチレンイミン、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリビニルアミン、ポリビニルアニリン、ポリビペリジン、ポリジアリルアミン若しくはアミノ変性エポキシド若しくはポリエビハロヒドリンを基膜とするホモ若しくはコポリマー、又は両性ポリマーから成り、活性水素原子が窒素、酸素若しくはイオウ原子に結合したことを特徴とするカプセル化半透膜。

(15) 特許請求の範囲第1項に記載のカプセル化半

透膜であって、2個以上の官能基を有する非イオン性若しくはイオン性多官能基化合物は、反応性多重結合、エポキシド基、アジリジンアルデヒド基、イミデート基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、ヒドロキシル基、カルボン酸基、無水カルボン酸基、塩化カルボン酸基を有するモノマー若しくはポリマー化合物、第3アミン又はアニオン、望ましくはハロゲンアニオンとして遊離し得る置換基を有する化合物、又はこれら置換基のいずれかの組合せを有する化合物であることを特徴とするカプセル化半透膜。

(17) 特許請求の範囲第16項に記載のカプセル化半透膜であって、上記非イオン性多官能基化合物は、2個以上の反応性置換基を有する、ハログノジアジン、トリアジン又はエポキシドであることを特徴とするカプセル化半透膜。

(18) 特許請求の範囲第16項に記載のカプセル化半透膜であって、上記多官能基化合物は、イオン基及びハロトリアジニル若しくはハロビリミジル遊離基を有する無色化合物であることを特徴とするカプセル化半透膜。

(19) 特許請求の範囲第15項に記載のカプセル化半透膜であって、上記イオン性多官能基化合物は、スルホン酸基、カルボン酸基及び／又はアンモニウム基を有する反応性アゾ染料であることを特徴

とするカプセル化半透膜。

(20) 特許請求の範囲第19項に記載のカプセル化半透膜であって、上記多官能基化合物は、スルホン酸基 ($-SO_3H$) 又はカルボン酸基 ($-COOH$) と、反応基としてモノクロロトリアジニル、ジクロロトリアジニル、2,4-ジクロロピリミジニル、ビニル^ヒスルホニル、 β -スルフェートエチルスルホニル、 β -クロロエチルスルホニル若しくは β -スルフェートエチルアミノスルホニル遊離基とを有する反応性アゾ染料であることを特徴とするカプセル化半透膜。

(21) 橋かけ結合し得る親水性ポリマーから成る1層以上を水溶液から半透過性の基膜上に沈着させ、2個以上の官能基を有する1個以上の多官能基化合物を含む調製水によって上記の層を浸透させる

の多官能基化合物によって、橋かけ結合することを特徴とし、又は

(a₃) 2個以上の官能基を有する多官能基化合物によって基膜を処理し、橋かけ結合し得る親水性ポリマーから成る少なくとも1層を沈着させ、それぞれ2個以上の官能基を有する2個以上の多官能基化合物によって、上記の1層を橋かけ結合することを特徴とする製造方法。

(23) 特許請求の範囲第22項に記載の製造方法であって、橋かけ結合し得る親水性ポリマーを0.1～80重量%含む水溶液によって上記基膜上にこのポリマーを沈着させ、各2個以上の官能基を有するイオン性及び非イオン性多官能基化合物によって上記ポリマーを橋かけ結合することを特徴とする製造方法。

ことにより上記の層を橋かけ結合する一方、上記基膜は、選択により、2個以上の官能基を有する多官能基化合物によって前処理されるカプセル化半透膜の製造方法。

(22) 特許請求の範囲第21項に記載の製造方法であって、

(a₁) 橋かけ結合し得る親水性、かつ、非イオン性ポリマーから成る少なくとも1層を基膜に沈着させ、2個以上の官能基を有する1個以上の多官能基化合物であって、そのうち1個以上の多官能基化合物がイオン基を有するものによって、上記の1層を橋かけ結合することを特徴とし、又は

(a₂) 橋かけ結合し得る親水性、かつ、イオン基を有するポリマーから成る少なくとも1層を基膜に沈着させ、2個以上の官能基を有する1個以上

(24) 特許請求の範囲第22項に記載の製造方法であって、橋かけ結合し得る親水性、かつ、イオン性ポリマーを0.1～80重量%含む水溶液によって上記基膜上にこのポリマーを沈着させ、2個以上の官能基を有する非イオン性多官能基化合物によって上記ポリマーを橋かけ結合させることを特徴とする製造方法。

(25) 特許請求の範囲第21項に記載の製造方法であって、2個以上の官能基を有するイオン性若しくは非イオン性多官能基化合物の水溶液によって上記基膜を処理し、橋かけ結合し得る親水性ポリマーを0.1～80重量%含む水溶液によって上記基膜上にこのポリマーを沈着させ、その後、各2個以上の官能基を有するイオン性若しくは非イオン性多官能基化合物によって上記ポリマーを橋か

け結合させることを特徴とする製造方法。

(26) 特許請求の範囲第21項に記載の製造方法であって、橋かけ結合し得る親水性ポリマーを0.1～80重量%含む水溶液によって上記基膜上にこのポリマーを沈着させ、2個以上の官能基を有する1個以上の多官能基化合物によって上記ポリマーを橋かけ結合し、これら2個の工程を1回又は2回繰返すことを特徴とする製造方法。

(27) 特許請求の範囲第21項に記載の製造方法であって、2個以上の官能基を有する多官能基化合物は、これら化合物を0.05～5重量%含む水溶液から塗布されることを特徴とする製造方法。

(28) 液体を濃縮及び/又は精製し又は上記液体に溶解した成分を分離する逆浸透又は限外濾過方法であって、カプセル化半透膜の一方側に溶質を含

む溶液を配置し、この溶液及び上記カプセル化半透膜に液圧を加え、この液圧は、上記溶液の浸透圧よりも高いことを特徴とする方法。

3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明は、カプセル化された半透膜に係わり、特に、2個以上の官能基を有する多官能基化合物によって橋かけ結合され、それによって安定化された親水性、かつ、半透過性の薄い皮膜と、この皮膜によって外表面及び外部に通じる内表面（すなわち、細孔の内壁面）が覆われ、かつ、この皮膜よりも厚く、細孔の多い半透過性の基膜とから成る半透膜に関する。

従来技術

これまで、薄い皮膜構造物は、逆浸透膜につい

て説明されて来た。実際、細孔性基膜又は限外濾過性基膜は、実質的にそれらの表面のみが親水性ポリマーでコーティングされ、かつ、外表面上に橋かけ結合が形成されるだけであって、細孔の内壁面に、半透膜の塩拒絶性を発揮するための親水性橋かけ結合剤は、コーティングされない（EP-8945, US-3,951,815, GB-1,558,807, GB-2,027,614 及び US-4,039,440 参照）。上記のようなアプローチの主要原理は、製造段階で橋かけ結合剤とその溶媒とがいずれも不溶性であって、この橋かけ結合剤による薄層を溶かさないうことであり、また、橋かけ結合反応がほとんど界面において行われるか又は上層内でのみ行われることである。上記薄層の厚さは、 200Å ～ $50,000\text{Å}$ 、望ましくは 200Å ～ 5000Å 又は

1000Å ～ 5000Å の範囲内にあればよい。基膜への薄層の沈着は、物理的又は機械的方法による付着によって行われる（付着とは言っても、一部は、基膜の細孔に侵入するが）。したがって、その薄層は、基膜から剝離又は分離する危険があり、かつ、その剝離又は分離が生ずることも判明している。また、基膜の組織は、その全体に亘って、感溶媒性、すなわち、非水溶媒に溶ける危険があるポリマー（例えば、ポリスルホン、ポリフッ化ビニリデン及びポリカーボネード）によって作られている。

また、現時の技術水準（EP-25973 及び EP-26399）から、橋かけ結合を有し、親水性、かつ、半透過性の薄い皮膜がこれよりも厚い細孔性基膜に化学結合して成る膜を調製すること

も知られている。この膜の形成には、薄い皮膜を細孔性基膜に化学結合させるために、この細孔性基膜が反応基を有していることを必要とする(例えば、反応性染料による場合)。上記の化学結合が存在しなければ、コーティングされ、反応性染料と橋かけ結合したポリマーは、寿命が短く、特に、pH 値及び温度が極端に高い場合は、なおさらである。また、上記ポリマーは、種々の有機溶媒、例えば、N-メチルピロリド、ジメチルホルムアミド又はジメチルスルホキシドに対し可溶である。

半透膜の拒絶性を改善するために、限外濾過膜を親水性ポリマーでコーティングする方法がUSP 4,125,462に記載されている。このコーティングを形成するポリマーは、物理的方法で吸着され

の内壁面に結合した親水性ポリマー又は高分子電解質を有する複層構造を有する。また、本発明の半透膜は、基膜の表面に物理的又は静電的吸着作用でポリマーを吸着するような吸着力によって基膜を変性させ、上記ポリマーによる皮膜を橋かけ結合によって安定化したものと考えてもよい。本発明の半透膜は、逆浸透膜又は限外濾過膜として使用し得る。

本発明の目的は、従来の膜の不都合を克服するために、化学的及び物理的に安定した諸性質を有する新規な半透膜を提供することである。

上述した従来の膜の不都合は、基膜と化学結合する必要のないほどに、多官能基化合物で安定化したポリマーコーティングを有する新規なカプセル化膜によって克服し得ることが判明した。また、

た水溶性のアミンであり、また、複数のコーティング層を橋かけ結合させ又は結合させる試みはなされていない。

橋かけ結合を有しないポリマーによるコーティングを含有する膜構造物は、反応しなかった層が不安定であり、徐々に洗淨されるので、拒絶性が時間の経過に従い低下する。

発明の概要

本発明は、半透膜の全ての構成要素、すなわち、薄い皮膜とこれよりも厚い基膜とに亘っているが、この薄い皮膜は、溶質に対する基膜の拒絶性を改善し、分離効率、特に多価又は高分子の溶質から低分子の一価塩を分離する場合の分離効率を増大させるものと考えられる。

本発明の半透膜は、基膜の表面及び/又は細孔

多官能基化合物は、外表面のポリマー皮膜、すなわち、基膜の表面に固着した皮膜だけでなく、その多官能基化合物が基膜全体に拡散することによって、細孔内に存在するポリマーコーティングをも橋かけ結合する。このようにして得られたものがカプセル化半透膜である。

上述したようなコーティング及びその後の橋かけ結合反応(例えば、非イオン性、カチオン性又はアニオン性多官能基化合物による)を通じて、拒絶率及び透過率が著しく改善された半透膜が得られる。特に、透過性の経年劣化は、最小限である。

本発明にかかる半透膜の効果が秀れている理由は、適当な拒絶率を達成するために最小限の膜厚があればよく、この膜厚が橋かけ結合によって定

まる一方で、橋かけ結合しなかった層が徐々に洗浄されるからである。また、2種の橋かけ結合剤、例えば、イオン性又は非イオン性のものが親水性ポリマーに対して使用された場合には、得られた膜は、秀れた分離特性を示すと同時に、pH値、温度及び圧力が高い場合にも従来よりも長い寿命を示す。

本発明の他の目的は、半透過性の基膜と半透過性の薄い皮膜とから成る、新規なカプセル化半透膜を提供することである。このカプセル化半透膜においては、皮膜は、基膜の外表面及び細孔の内壁面にコーティングされる(すなわち、カプセル化する)とともに、2個以上の官能基を有する多官能基化合物によって橋かけ結合する、橋かけ結合し得る親水性ポリマーから成る層を少なくとも

1層有する一方、基膜は、2個以上の官能基を有する多官能基化合物によって前処理されていてもよい。

したがって、本発明にかかるカプセル化半透膜は、基膜の細孔内壁面及び外表面上のポリマーコーティングと、比較的短い間(例えば、1秒間ないし60分間)に、基膜の全体に亘って、かつ、ポリマーコーティングの大部分内に拡散し得る橋かけ結合剤とを必須要件とする。基膜は、十分な広さの細孔内壁面を有しなければならず、また、コーティング用ポリマーが十分浸透し得るような個数の細孔を有していなければならない。多官能基橋かけ結合剤は、安定した橋かけ結合を形成するためにはコーティング用ポリマーの大部分に浸透し得なければならない。

従来技術に対する本発明のカプセル化半透膜の利点は、変性過程が簡単なことである。この変性過程では、基膜は、官能基を有する必要がない。また、この変性過程は、種々の膜に適用することができる。また、この変性過程で得られたカプセル化半透膜は、良好な、安定性、透過率及び拒絶率を示す。

上記変性過程は、乾燥/硬化工程又はスクリーングを防止する制約構造を必要としない。本発明のカプセル化半透膜は、乾燥状態で貯蔵してもよい。

本明細書には、限外濾過膜又は逆浸透膜とその製造方法が記載されている。この限外濾過膜又は逆浸透膜では、複合膜の欠点、例えば複合膜の構成層の剝離及び溶媒敏感性が最小となる。また、

コーティングされ橋かけ結合される層は、外部に向って開口した細孔の内壁面及び外表面の全体に亘って形成されている。また、最終工程としての橋かけ結合工程は、親水性溶媒(例えば、水)、又はアセトン水溶液、ジメチルホルムアミド水溶液又はN-メチルピロリドール水溶液と可溶性多官能基試薬との混合溶媒中で行われることが望ましい。最終的に得られたカプセル化半透膜は、限外濾過膜及び逆浸透膜として使用され、特に、5~50バールの圧力で、かつ、100~2000の分子量のカットオフで使用される逆浸透膜及び限外濾過膜として有用である。また、上記カプセル化半透膜の細孔の平均孔径は、5~500Åであり、特に10~100Åであることが望ましい。

本発明の他の目的は、カプセル化半透膜(細孔

性基膜の外表面及び細孔内壁面に橋かけ結合したポリマーから成る皮膜)の製造方法、及び限外濾過膜及び逆浸透膜としての使用方法(すなわち、液体の濃縮及び精製に関する分野、例えば、有機化合物から塩を分離する分野又は汚水を浄化する分野においての使用方法)を提供することである。

上述した本発明の諸目的及びその他の目的は、以下の詳細な説明を読めば、明瞭に理解されよう。

本発明のカプセル化半透膜は、例えば、細孔性基膜の外表面及び外部に向って開口した細孔の全ての内壁面に、橋かけ結合し得る親水性ポリマーから成る1層をコーティングすることによって得られるものであって、細孔性基膜は、2個以上の官能基を有する多官能基化合物によって前処理されていてもよく、また、上記の層は、2個以上の

層させ、その層は、2個以上の官能基を有する1種以上の多官能基化合物によって橋かけ結合される。

方法 (a₁)

2個以上の官能基を有する多官能基化合物によって基膜を処理し、この基膜に、橋かけ結合し得る親水性ポリマーから成る少なくとも1層を沈着させ、この層は、それぞれ2個以上の官能基を有する2種以上の多官能基化合物によって橋かけ結合される。

方法 (a₁)によるカプセル化半透膜は、非イオン性多官能基化合物及びアニオン性若しくはカチオン性のイオン性多官能基化合物から成る2種以上の多官能基化合物の組合せ、又は非イオン性多官能基化合物及びアニオン性/アニオン性、カチオ

官能基を有する多官能基化合物によって橋かけ結合される。

親水性ポリマーから成る少なくとも1層を有するカプセル化半透膜は、次の方法 (a₁)ないし方法 (a₂)のうちいずれか一の方法によって得られる。

方法 (a₁)

橋かけ結合し得る親水性、かつ、非イオン性ポリマーから成る少なくとも1層を基膜に沈着させ、その層は、2個以上の官能基を有する1種以上、望ましくは、2種の多官能基化合物であって、そのうちの少なくとも1種の多官能基化合物がイオン基を有するものによって橋かけ結合される。

方法 (a₂)

橋かけ結合し得る親水性、かつ、イオン基を有するポリマーから成る少なくとも1層を基膜に沈

着させ、その層は、2個以上の官能基を有する1種以上の多官能基化合物によって橋かけ結合される。イオン性多官能基化合物は、非イオン性多官能基化合物と組合わされてもよい。上述した多官能基化合物は、いずれか適当な組合せで使用され得る。

方法 (a₂)によるカプセル化半透膜は、2個以上のイオン基を有する親水性ポリマーを使用して調製され、非イオン性及び/又はイオン性(アニオン性又はカチオン性)の多官能基化合物によって橋かけ結合され、安定化され得る。橋かけ結合は、1種又は2種以上の多官能基化合物(例えば、2種以上の非イオン性のもの)によって行われるか、又は一例として非帯電性及び帯電性の多官能基化合物(例えば、非イオン性及びアニオン性の多官

能基化合物)を組合せたものによって行われる。

本発明の好適な実施例においては、親水性ポリマーの帯電状態と反対の帯電状態を有するイオン性多官能基化合物が使用される。

上記皮膜を形成する親水性ポリマーが両性のもの(すなわち、正と負とにそれぞれ帯電した基を有するもの)である場合には、橋かけ結合は、2個以上の官能基を有するアニオン性多官能基化合物によって行われることが望ましいが、特に、2個以上の官能基を有する非イオン性多官能基化合物によって行われることが最も望ましい。非イオン性多官能基化合物による橋かけ結合の場合には、この非イオン性多官能基化合物は、まず、橋かけ結合剤として作用し、親水ポリマーをさらに帯電させることがない。

りなイオン基と組合わされた非イオン基)を有する2種以上の多官能基化合物の組合せとして使用し得る。これら橋かけ結合剤は、親水性ポリマーから成るコーティングの中へ拡散し、このコーティングを橋かけ結合する。2種以上の橋かけ結合剤を使用することが望ましい。

方法(a₁)ないし(a₃)によるカプセル化半透膜は、1層以上のポリマー層を有する。また、多官能基化合物は、2官能基ないし4官能基のもの、特に、2官能基又は3官能基のものが望ましい。

薄い半透過性の皮膜中に1層以上のポリマー層が存在している場合には、原則として2個又は3個の層が存在し、各層が橋かけ結合されている。多官能基橋かけ結合剤は、非イオン性又はイオン性のいずれでもよい。また、この多官能基橋かけ

方法(a₃)によるカプセル化半透膜は、2個以上の官能基を有する多官能基化合物によって基膜を前処理し、この基膜に親水性ポリマーを沈着させ、橋かけ結合させることによって得られる。この方法(a₃)において、最初に吸着された多官能基化合物は、その最初に吸着された面から親水性ポリマーのコーティングの中へ拡散することによってこの親水性ポリマーから成るコーティングを橋かけ結合する。

橋かけ結合だけでなく前処理にも使用される多官能基化合物は、イオン性又は非イオン性のモノマー又はポリマーのいずれであってもよい。この多官能基化合物は、単独で、又は非帯電性基(非イオン基)、相互同一帯電性基、相互反対帯電性基又はこれらの混合基(例えば、アニオン性のよ

結合剤は、単独でも、また、組合せ得る、非イオン性、アニオン性又はカチオン性の多官能基橋かけ結合剤の混合物のようなもの(相互反対帯電性の橋かけ結合剤の組合せ、又は非イオン性/アニオン性又はカチオン性/アニオン性のもののようないオン性及び非イオン性の橋かけ結合剤の組合せ)としても使用し得る。

薄い皮膜を製造するためのポリマーは、アニオン基又はカチオン基、又はその両方の基(両性ポリマー)を有するもの、例えば、ポリアミド-ポリアミン-エビクロロヒドリン樹脂であってもよいが、どちらかと言えば、ポリエチレンイミン又はポリビニルアルコールのような非イオン性ポリマーであることが望ましい。

本発明のカプセル化半透膜は、例えば、以下の

変性過程を通じて得られる。

M = 基膜 (例えば、ポリアクリロニトリル、ポリスルホンなど)、

P = 基膜 M をカプセル化する薄い半透過性皮膜を調製するためのコーティング用ポリマー (例えば、ポリエチレンイミン)、

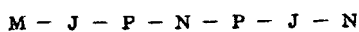
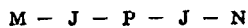
P* = イオン基 (例えば、アニオン基、又はアニオン基/カチオン基) を有するコーティング用ポリマー P、

J = 2 個以上の官能基を有するイオン性多官能基化合物、

N = 2 個以上の官能基を有する非イオン性多官能基化合物、

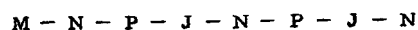
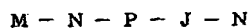
(イオン性多官能基化合物 J と非イオン性多官能基化合物 N とは、橋かけ結合反応に使用される)

れた基膜の変性過程は、



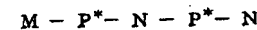
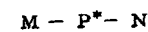
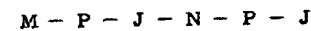
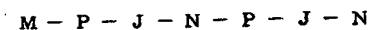
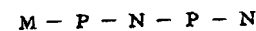
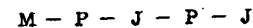
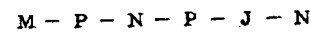
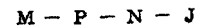
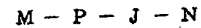
の組合せとなる。

Ⅱ. まず、非イオン性多官能基化合物 (N) が含まれた基膜の変性過程は、



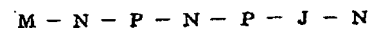
とすれば、

Ⅰ. まず、外表面及び内表面がコーティング用ポリマー (P) によってコーティングされた基膜の変性過程は、



の組合せとなる。

Ⅱ. まず、イオン性多官能基化合物 (J) が含まさ



の組合せとなる。

本発明の製造方法は、細孔の平均径が $10 \text{ \AA} \sim 5000 \text{ \AA}$ であって、通常の、逆浸透膜、限外濾過膜又は細孔性膜を変性するために使用される。ただし、透過率に対する最適拒絶率を得るためには、膜の細孔の平均径は、 $10 \text{ \AA} \sim 1000 \text{ \AA}$ であることが望ましく、特に、 $20 \text{ \AA} \sim 200 \text{ \AA}$ であれば好都合である。また、基膜を効率よくカプセル化するためには、濡れ可能最小内表面積を必要とする。この面積は、ポイド量 (細孔率) として特徴付けられる。このポイド量は、基膜の全体積の 5% ~ 90% であってよい。ただし、望ましいパーセント値は、10% ~ 80% 又は 20% ~ 75% である。

基膜を形成するための材料としては、従来、知られているものを使用し得る。代表例としては、ポリアクリロニトリル及びそのコポリマー、(コポリマーは、テルポリマー及びテトラポリマーを含む) ポリアミド、ポリ塩化ビニールとそのコポリマー、セルロース、エポキシ樹脂、ポリアリレンオキシド、ポリカーボネート、複素環式化合物を基礎とするホモポリマー及びコポリマー、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエステル、ポリアミド、(芳香族性) ポリスルホン、高分子電解質錯体、又はポリオレフィンなどが挙げられる。これらは、単独で又は混合物として使用し得る。好適なポリマーとしては、セルロース、(セルロース・アセテート)、ポリアクリロニトリル、芳香族ポリスルホン、ポリアミ

ド、ポリフッ化ビニリデン又はポリテトラフルオロエチレンが挙げられる。

基膜の成形は、公知の文献(例えば、US-4029582, GB-2000720, US-3556305, US-3615024及びUS-3567810)に記載された製造方法のいずれによってもよい。したがって、ポリマー又はその誘導体は、適当な一の溶媒又は溶媒混合物(例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルフォスファアミド、N, N-ジメチルアセテートアミド、ジオキサン)に溶解してもよい。上記の溶媒又は溶媒混合物には、基膜の組織と透過率及び拒絶率を変更し又は変性させるために、共溶媒、部分的溶媒、非溶媒、塩、界面活性剤又は電解質が含

まれていてもよい。これらの例としては、アセトン、エタノール、メタノール、ホルムアミド、水、メチルエチルケトン、トリエチル磷酸塩、 H_2SO_4 、HCl、脂肪酸と糖アルコールとから成る部分的エステル、脂肪酸と糖アルコールのエチレンオキシド付加物とから成る部分的エステル、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)、ドデシルベンゼンスルホネート、水酸化ナトリウム、塩化カリウム、塩化亜鉛、塩化カルシウム、硝酸リチウム、塩化リチウム、又は過塩素酸マグネシウムなどが挙げられる。

基膜成形用溶液は、いずれか公知の方法(例えば、細孔性フィルタによる加圧濾過又は遠心分離機によって)によって濾過され、ガラス、金属、紙又はプラスチックのような支持体上に成形され、

この支持体から剝離されるようにしてもよい。しかし、基膜を剝離させる必要のない細孔性支持体上に成形することが望ましい。この細孔性支持体材料としては、例えば、セルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド(ナイロン)、ポリ塩化ビニール及びそのコポリマー、ポリステレン及びポリエチレンテレフタレート(ポリエステル)、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン又はガラスファイバーなどである。基膜は、実用に際して支持体を必要としないような中空繊維又はチューブとして形成されてもよい。

基膜成形用溶液中のポリマーの相対濃度は、その分子量及び5~80%の添加物によって変動する。この添加物の割合は、10~50%、特に、15~30%であることが望ましい。基膜成形用

度は、 $-20^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ とすることができるが、 $0^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ とするのが望ましい。この基膜成形温度も、基膜成形溶液中のポリマー、その分子量、共溶媒及び添加物によって変動する。

基膜成形用溶液は、当業者にとって周知のいずれかの技術によって、上述した支持体に付着せしめられる。湿り膜の厚さは、 $5\mu\text{m}\sim 2000\mu\text{m}$ とする。ただし、この膜厚は、 $50\mu\text{m}\sim 800\mu\text{m}$ 、特に $100\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ とするのが望ましい。次いで、湿り膜と支持体とは、付着工程後直ちに、又は一部蒸発工程（5秒間～48時間）後に周囲温度で又はそれよりも高温で、又は真空中で又はいずれかに組合せた条件で非溶媒から成るゲル化浴に浸漬してもよい。このゲル化浴は、通常、水のみから成るか又は少量の溶媒（例えば、ジメチルホ

ルムアミド、N-メチルピロリド）及び/又は界面活性剤（例えば、スルフェートドデシルナトリウム）を含有する水から成り、浴温は、 $0\sim 70^{\circ}\text{C}$ である。通常、よく使用されるゲル化浴は、0.5%のスルフェートドデシルナトリウム（SDS）を含み、浴温 4°C の水である。基膜を成形する他の方法においては、水又は他の溶媒に溶解し得る成分を含むポリマー溶液を注入し、乾燥してから浸漬する。浸漬後、可溶物質が除去され、それによって細孔性基膜が得られる。

基膜を成形する第3の方法においては、溶解し得る成分を含まないポリマー溶液を注入し、乾燥する。この結果、ポリマー材料と溶媒との組合せの物理化学的特性によって生ずる化学反応により細孔が生ずる細孔性基膜を生ずる。上述した全て

の方法は、上述した本発明の変性過程によって処理される基膜を製造するのに使用し得る。

本発明のカプセル化半透膜を製造する方法は、水溶液系から、橋かけ結合し得る親水性ポリマーから成る1個以上の層を析出させて半透過性基膜に沈着させる工程と、2個以上の官能基を有する1個以上の多官能基化合物から成る水溶液を上記層に浸透させてこの層を橋かけ結合する工程とから成る。なお、半透過性基膜は、2個以上の官能基を有する多官能基化合物によって前処理してもよい。

親水性ポリマーは、半透過性基膜をカプセル化するのに使用される。望ましいポリマーとしては、窒素原子、酸素原子又はイオウ原子と結合した活性水素原子を有するオリゴマー又はポリマーが挙

げられる。窒素原子は、脂肪族（非環式又は環式）基、芳香族基、又は複素環式アミノ基として現われ得る。これらの基は、第1、第2又は第3のものであってもよい。また、望ましいという訳ではないが、水酸基又はチオ基を有するポリマーであってもよい。これらポリマーの例としては、分子量 $150\sim 2000,000$ のポリエチレンジアミンが挙げられる。このポリエチレンジアミンには、一部アルキレート化又はその他のものに変性された、ポリビニルアミン（分子量 $1,000\sim 2,000,000$ ）又はポリビニルアルコール（分子量 $2000\sim 200,000$ ）、又は一部エステル化されたポリビニルアルコール、ポリビニルアニリン、ポリベンジルアミン、ポリビニルメルカプタン、2-水酸エチル又は2-アミノエチルメタクリレートの

ポリマー、ポリアミノ(メチルアミノ)スチレン型ポリマー(EP-56175)、ポリビニルイミダゾリン、(ポリ)ーアミン変性ポリエビハロヒドリン及びポリ(2-クロロエチルビニルエーテル)(GB-1,558,807, EP-56,175 参照)、ポリジアリルアミン誘導体(EP-56,175)、ピペリデン環を有するポリマー(GB-2,027,614, EP-56,175 参照)、アミノポリスルホン、アミノポリアリレンオキシド(例えば、アミノメチレートポリフェニレンオキシド)、ポリアミドーポリアミンーエビクロロヒドリン縮合物、ポリグリミジル(メタ)アクリレート(EP-56,175)、及びEP-8945に記載された、親水性アミンを有するポリマー、及びジシアングアミド、アミン塩(塩化アンモニウム)及びホル

リビニルアニリン、ポリピペリジン、ポリジアリルアミン誘導体、エポキシド又はエビハロゲンヒドリンを基礎とするアミン変性ポリマーが挙げられる。

特に望ましいポリマーは、ポリ脂肪族(非環式又は環式)アミンである。ポリエチレンイミンがこのポリ脂肪族アミンの一代表例である。分子量は、150~2000,000であることができるが、1000~200,000、特に10,000~70,000であることが望ましい。低分子ポリマー又はオリゴマー(分子量150~1000)を使用してもよいが、最終的に得られるカプセル化半透膜の溶質拒絶率は、高分子ポリマーを使用した時ほどには増大しない。

その他望ましい場合としては、カチオン及びア

ムアルデヒドの縮合物(US-3,290,310)などが含まれる。上記ポリマーには、他のモノマー、ブロックポリマー又はグラフトポリマーを有する、コポリマー又はポリマーが一部含まれていてもよい。コポリマーの場合には、上記他のモノマーにイオン基($-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{N}^+\text{R}_3$)が含まれていても又は含まれていなくてもよい。このコポリマーの代表例としては、スチレンスルホネート(ナトリウム塩/ビニルアニリン、2-アミノエチルメタクリレート/アクリル酸、ビニルアニリン/ビニルベンジルトリエチル塩化アンモニウム又はビニルアミン/ビニルスルホネート)が挙げられる。

望ましいポリマーとしては、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリビニルアミン、ポ

ニオン基を有する可溶性の両性ポリマー若しくはブロックモザイクポリマーが、多官能基橋かけ結合剤と反応する活性基(例えば、 $-\text{NH}_2$ 基又は $-\text{OH}$ 基)とともに、両性帯電の膜を形成するのに有用である。この両性帯電の膜は、特に、比較的低分子の有機溶質から塩を分離するのに有用である。コーティング用ポリマーの代表例としては、ポリ(ビニルアミンービニルスルホネート)又は部分的に4基の誘導体が挙げられる。

水は、上述した分子に対し好適な溶媒である。しかし、その他の溶媒、例えば、低分子アルコール又はケトンも単独で又は水とともに使用し得る。ポリマーの相対濃度は、0.1%~80(50)%であることができるが、1%~30%、特に1.0%~15%であることが望ましい。液体ポリマーの

場合には、純粋（100%）に担体である溶媒を使用しなくてもよい。

最適拒絶率及び透過率を得るために必要なポリマーの相対濃度は、ポリマーの分子量及び分子容積、膜の細孔率及び細孔の径、温度、浸漬時間、pH及び後続洗浄工程による。これらの要因（浸漬後のすすぎ洗い工程とともに）は、基膜に沈着したポリマー層の厚さを定める。基膜浸漬中のポリマー溶液の温度は、0°～90℃の範囲で変更し得る。浸漬時間は、温度、pH、相対濃度、及びコーティング用ポリマーの分子量及び溶解度によって1分間～48時間の範囲で変更し得る。

pHは、コーティング用（カプセル化）ポリマーの反応性及び適応性を決定し得る。この結果、所与の使用環境での半透膜の透過率／拒絶率が定

すすぎ洗いされ、過剰のポリマーが除去される。このすすぎ洗い工程は、コーティング用ポリマー溶液の吸着率及び溶液中の相対濃度及び基膜の細孔率によって変化する。すすぎ洗い時間は、1分間～48時間であるが、5分間使用される10%のポリアミンに対し30分間～4時間とするのが最適である。過度の洗浄又はすすぎ洗いは、膜の最大拒絶率を低めることになる。が、この場合でも、変性しない膜に比べれば、その拒絶率は、依然として高い。逆に、すすぎ洗い時間が短かすぎると、比較的厚いポリマー層が残ることになり、膜の透過率を小さくする。すすぎ洗い溶液のpH及び温度は、それぞれ、1.0～1.2及び0°～100℃とすることができる。

ポリアミンの相対濃度が低くければ、それに応

じる。

ポリマー溶液のpHは、また、ポリマーの溶解性及び表面に吸着されたポリマーの量を制御するように調整され得る。一例として、ポリアミンに対しては、7.0以上のpHが求核反応速度を増大させ、また、基膜の変性に対しては、7.0～10.0のpHがほとんどの場合に最適であることが認められた。もっとも、これよりも高いか又は低いpHのポリマー溶液のものも使用し得るが。さらに酸性的pHのポリマー溶液がコーティング用ポリマーの溶解度を改善するために用いられた場合には、所与の時間は、基膜へのポリマーの吸着のために使用され得る。その後pHは、反応を最小限にするために調整され得る。

浸漬後、コーティングされた基膜は、水中です

じてすすぎ洗い時間又は排出工程のみが短縮される。

すすぎ洗い溶液には、すすぎ洗い時間を短縮するために、例えば、非イオン性又はアニオン性のテンサイド（tenside）及び／又は塩（炭酸ソーダ、硫化ソーダ）のような通常の添加物が含まれていてもよい。

コーティング用ポリマー吸着後又は洗浄若しくは排出工程後にも、例えば、ポリマー層の厚さ、密度、均一性及び化学反応性（後続の橋かけ結合工程での）を改善するために、このポリマー層は、例えば、40℃～13.5℃で5分間～30分間加熱してもよい。

2個以上の官能基を有する多官能基化合物は、イオン性又は非イオン性のいずれであってもよい。

また、その多官能基化合物は、低分子量のもの又はポリマーであってもよい。また、2個以上の官能基は、同一のものであってもよい。多官能基化合物は、橋かけ結合性を有し、コーティング用ポリマーと化学的に結合し得る。2個以上の官能基を有する、上述の多官能基化合物は、反応性多重結合による反応性を示す。このような多官能基化合物としては、エポキシド基、アジリジン基、アルデヒド基、イミダート基又はイソシアネート基、イソチオシアネート基、さらに、ヒドロキシル、無水カルボキシル酸、ハロゲン化アシル、ハロゲン化炭酸イミド又はN-メチロール基（これらの結合又は基は、さらに置換することができる）、又は第3アミン又は望ましくはアニオンとして遊離し得る置換体、及びこれらの可能な組合せが挙

げられる。また、芳香族遊離基中のニトロ基、炭化水素スルホニル基又は炭化水素カルボニル基のようなO-位置及びP-位置中の求電子基の影響による反応性、又はハロゲン化トリアジン遊離基又はハロゲン化ビリミジン遊離基中におけるような第3環窒素原子に隣り合った環式炭素原子への結合の影響による反応性を示す。

特に効果があることが実証された非イオン性多官能基化合物は、ハロゲン化炭酸イミドであって、特に、2個以上の反応性置換基を有するハロゲン化ジアジン又はハロゲン化トリアジンである。また、イソシアネート基、イソチオシアネート基又はN-メチロール基を有する非イオン性多官能基化合物も同様の効果がある。テトラクロロビリミジン、特に塩化シアヌルは、効果があることが実

証されている。さらに、望ましいものとしては、ジエポキシド、アジリジン、無水酸、ジカルボキシル酸のジハロゲン化物及びジアルデヒドが挙げられる。

（以下余白）

げられる。上記多官能基化合物は、例えば、他の置換体が付加し得る多重結合として $-CO-C \equiv C-$ 、 $-CO-C \equiv C-$ 又は $-SO_2-C \equiv C-$ を有する。イソシアネート基又はイオチオシアネート基は、この型の基と考えられる。上記多官能基化合物は、第3アミンとして遊離する第4アンモニウム基、例えば、スルホニウム基中のトリメチルアンモニウム基又はビリジニウム基を遊離基として含んでもよい。しかし、上記多官能基化合物は、アニオンとして遊離する基を有する置換基を有し、反応基として反応性ハロゲン原子を有することが望ましい。これら遊離基は、例えば飽和脂肪族遊離基中の $-CO-$ 基又は $-SO_2-$ 基のような求電子基の影響による反応性を示す。また、上記遊離基は、例えば、 $=N^+CH_2CH_2C \equiv C-$ 基中の第4窒素原子の影

ハロゲン化環式炭酸イミドは、使用して効果があり、例えば、

(A) 炭素原子に結合した2個以上の同一又は別異のハロゲン原子を有するS-トリアジン、例えば、塩化シアヌル、フッ化シアヌル、臭化シアヌル、及びフッ化シアヌル、塩化シアヌル又は臭化シアヌルと、例えば、水、アンモニア、アミン(アルキルアミン)、アニリン、アルカノール、アルキルメルカプタン、フェノール又はチオフェノールとの第1縮合物、

(B) 2, 4, 6-トリクロロピリミジン、2, 4, 6-トリフルオロピリミジン又は2, 4, 6-トリブロモピリミジンのように、2個以上の同一又は別異の反応性ハロゲン原子を有するピリミジンであつて、例えば、アルキル基、アルケニル基、

ノキノキサリンカルボン酸ハロゲン化物、2, 3-ジハロゲノキナゾリンカルボン酸ハロゲン化物、2, 3-ジハロゲノフタラジン-カルボン酸ハロゲン化物若しくは-スルホン酸ハロゲン化物。

(C) 2-クロロ-ベンズチアゾール-若しくはベンズオキサゾール-5-若しくは6-カルボン酸塩化物又は-5-若しくは-6-スルホン酸塩化物のような、2-ハロゲノ-ベンズチアゾール-若しくはベンズオキサゾール-カルボン酸塩化物若しくは-スルホン酸ハロゲン化物、

(D) ハロゲノ-6-ピリダゾニル-1-アルカノイルハロゲン化物若しくは-1-ベンゾイルハロゲン化物で、例えば、4, 5-ジクロロ-6-ピリダゾニル-1-プロピル塩化物若しくは-1-ベンゾニル塩化物が挙げられる。

フェニル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、クロロメチル基、クロロビニル基、カルバルコシ基、カルボキシメチル基、アルキルスルホニル基、カルボキシアミド又はスルホンアミド基、特に、塩素、臭素又はフッ素などのハロゲン元素により5-位置がさらに置換されるもの。特に適しているハロゲン化ピリミジンは、2, 4, 6-トリクロロピリミジンと2, 4, 5, 6-テトラクロロピリミジンと上記(A)のものに類似したピリミジン誘導体、

(E) ハロゲノピリミジンカルボン酸ハロゲン化物、例えば、塩化ジクロロピリミジン-5-若しくは6-カルボン酸、

(F) 塩化若しくは臭化2, 3-ジクロロキノキサリン-6-カルボン酸のような2, 3-ジハロゲ

2個以上の反応性置換基を有し、使用可能な他の化合物としては、例えば、

(G) 脂肪族、 α , β -不飽和のモノ若しくはジカルボン酸(3~5個の炭素原子を有することが望ましい)の無水物若しくはハロゲン化物であつて、例えば、無水マレイン酸、塩化アクリロイル、塩化メタクリロイル及び塩化プロピオニルが挙げられる。

(H) ジカルボン酸又はそのエステル、無水カルボン酸、又は3~10個の炭素原子を有する脂肪族モノ若しくはジカルボン酸の塩化物又は芳香族カルボン酸の塩化物であつて、反応性ハロゲン原子を有するもの、例えば、塩化クロロアセチル、塩化 β -クロロプロピオニル、塩化 α , β -ジプロムプロピオニル、塩化 α -クロロ-若しくは β -

クロロ-アクリロイル、無水クロロマレイン酸及びβ-クロロ-クロトノイル、及びフッ素原子又は塩素原子が、例えば、(ポリ)エチレングリコールジ(メサ)アクリレートのように、ニトロ基、未飽和酸及びポリアルコールのエステルに対しO-位置及び/又はP-位置に存在する、フルオロ-ニトロ-若しくはクロロ-ニトロ-安息香酸ハロゲン化物若しくはスルホン酸ハロゲン化物が挙げられる。

(I) カルボン酸N-メチロールアミド又はこのメチロール化合物の反応性官能基誘導体が挙げられる。カルボン酸N-メチロールアミドとしては、特に、N-メチロール-クロロアセトアミド、N-メチロール-ブロムアセトアミド、N-メチロール-α, β-ジクロロ-若しくは-ジブロム-

プロピオンアミド、N-メチロール-アクリルアミド及びN-メチロール-α-クロロ-若しくは-α-ブロム-アクリルアミドが挙げられる。カルボン酸N-メチロールアミドの反応性誘導体としては、例えば、そのN-クロロ-メチル-若しくはN-ブロムメチル-アミドが挙げられる。

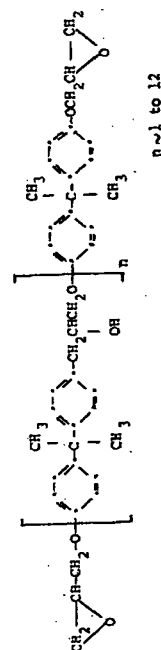
(J) 非処理若しくはエーテル化したN-メチロール尿素又はN-メチロールアミンであつて、例えば、N, N-ジメチロール尿素、N, N-ジメチロール尿素ジメチルエーテル、N, N'-ジメチロールエチレン尿素、N, N'-ジメチロールプロピレン尿素、4, 5-ジヒドロキシ-N, N'-ジメチロールエチレン尿素又は4, 5-ジヒドロキシ-N, N'-ジメチロールエチレン尿素ジメチルエーテル、ジ-若しくは-ヘキサメチロールメラミ

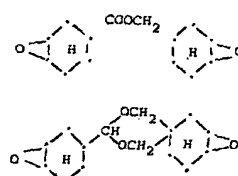
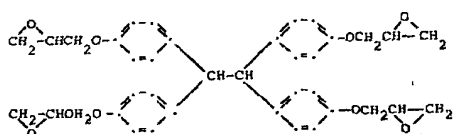
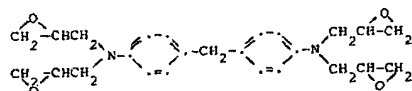
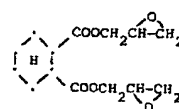
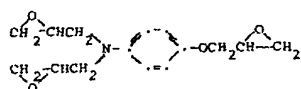
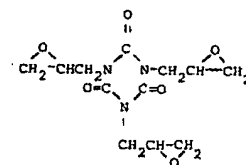
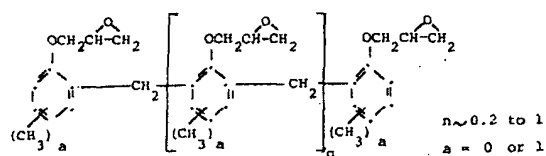
ン、トリメチロールアミンジメチルエーテル、ペンタメチロールアミンジ-若しくはトリメチルエーテル及びヘキサメチロールミラミンペンタメチル若しくはヘキサメチルエーテルが挙げられる。

(K) グリセロールトリグリシジルエーテル及びそのジアジリジンと同様に、1個以上のフェノールヒドロキシル基を有するジアルキルアルカンとハロゲノヒドリンとの縮合生成物であつて、例えば、2, 2-ビス-(4'-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロヒドリンとから得られたジエポキシドが挙げられる。

特に、以下に示す(ポリ)エポキシドを挙げることができる。

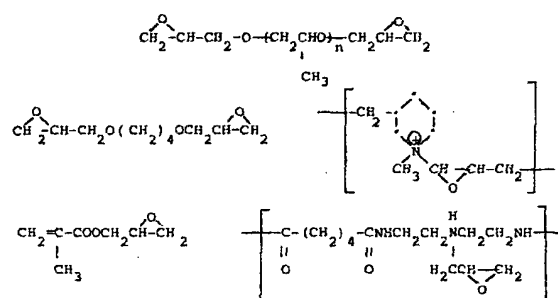
~~(例) ジアルデヒド、例えば、グルタルアルデヒド又はアジブアルデヒドが挙げられる。~~





(E) ジアルデヒド、例えば、グルタルアルデヒド
又はアジブアルデヒドが挙げられる。

以下余白



(M) ジイソシアネート又はジイソチオシアネート、例えば、エチレンジイソシアネートのようなアルキレン(C₂-C₄)-ジイソシアネート、フェニレン-1, 4-ジイソシアネート又はトルエン-2, 4-ジイソシアネートのようなフェニレン-若しくはアルキル(C₁-C₄)-置換フェニレンジイソシアネート、又はフェニレン-1, 4-ジイソチオシアネートのようなフェニレン-ジイソチオシアネートが挙げられる。

(N) その他の反応性化合物、例えば、トリサクロイル-ヘキサヒドロ-S-トリアジンのようなもの、エポキシド、ビニル化合物、アジリジン、エチレングリコールジクロロヒドリン及びグリセロールジ(トリ)クロロヒドリンのようなクロロヒドリンが挙げられる。

酸、 α -クロロアクリル酸又は α -ブロムアクリル酸の遊離基、又は望ましくはハロゲン-アルキルカルボン酸のアクリルアミド遊離基、例えば、クロロ酢酸、 α , β -ジクロロプロピオン酸又は α , β -ジブロムプロピオン酸の遊離基、例えば、トリ若しくはテトラフルオロシクロブタン-カルボン酸から成る遊離基若しくはフルオロシクロブタンカルボン酸、ビニルスルホン基又はカルボキシビニル基のようなビニルアシル基を有する遊離基、エチルスルホニル基(-SO₂CH₂CH₂-OSO₂OH, -SO₂CH₂CH₂Cl)又はエチルアミノスルホニル基(-SO₂NHCH₂CH₂OSO₂OH)を有する遊離基、及びジハロキノサリン基、ジハロピリダゾニル基、ジハロフタラジン基、ハロベンゾチアゾル基のようなハロゲン化複素環式遊離基、特に、モノハロト

望ましいイオン性多官能基橋かけ結合試薬としては、トリアジニル又はピリミジニル化合物のイオン性若しくは帯電性誘導体が挙げられる。上記の作用を有する無色化合物と同様に、反応性アゾ染料(スルホン酸基、カルボキシル基又はアンモニウム基を有する)も、このクラスに属する。

イオン性反応染料としては、種々のカテゴリーに属するものが使用できるが、例えば、アントラキノン、ホルムアザン又は望ましくはアゾ染料が使用でき、また、これらの金属錯体であつてもよい。適当な反応基(これらは、上記染料の一部である)としては、以下のものが挙げられる。すなわち、ハロゲン化カルボン酸基、ハロゲン化スルホン酸基、 α , β -不飽和カルボン酸若しくはアミドの遊離基、例えば、アクリル酸、メタクリル

リアジン、ジハロトリアジン、2, 4-ジハロピリミジン又は2, 4, 6-トリハロピリミジンのようなハロゲン化ピリミジン若しくは1, 3, 5-トリアジンである。適当なハロゲン原子としては、フッ素、臭素、特に塩素が挙げられる。

基膜を変性させる物質が含み得るイオン化され得る基としては、例えば、スルフェート基、スルホン酸基、カルボン酸基、第1、第2又は第3アミノ基から形成されるアンモニウム基、第4アンモニウム基、フォスフォニウム基及びスルホニウム基が挙げられる。特に優れた効果は、スルホン酸基を有する物質によつて達成される。

イオン性多官能基化合物に含まれる望ましい反応基としては、モノクロロトリアジニル、ジクロロトリアジニル、2, 4-ジクロロピリミジニル、

2, 3 - ジクロロキノサリン - 6 - カルボニル、
 4, 5 - ジクロロ - ビリダゾニルプロピオニル、
 1, 4 - ジクロロフエタラジン - 6 - カルボニル、
 - CONH -、- SO₂NH -、- NH - Ar -
 N = N - (Ar = フェニレン又はナフチレン)、
 を介して染料に連結したクロロベンゾチアゾール、
 5 - クロロ - 4 - メチル - 2 - メチルスルホニル
 ビリミジニル、ビニルスルホニル、 β - スルフェ
 ートエチルスルホニル、 β - スルフェートエチル
 アミノスルホニル、 β - クロロエチルスルホニル
 又は β - スルフェートプロピオンアミドが挙げら
 れる。

最も望ましいものは、スルホン酸基(-SO₃H)
 又はカルボキシル基(-COOH) (いずれの基
 も、アルカル金属塩、例えば、ナトリウム塩のよ

リマーを少なくとも基膜の表面に有する場合に、
 特に効果的であり、かつ汎用性が高い。上記アゾ
 染料は例えば、銅のように錯体として結合する金
 属をも含むことができる。

複合逆浸透膜を製造するのに使用される従来技
 術の場合と異なり、非イオン性化合物及びイオン
 性化合物の橋かけ結合(及び帯電工程)は、水溶
 液中で行われたものが多い。この結果、水に完全
 に溶解する又は水に一部溶解する多官能基試薬は、
 良好な結果をもたらすことが判明した。

効果的な試薬は、化学結合、イオン基の静電誘
 導を介して、かつ、金属イオンを有するポリマー
 官能基のキレート化又は配位によつて橋かけを行
 うものと思われる。

橋かけ結合の望ましい様式は、共有結合を介す

うな塩の形で存在する)と、反応基としてモノク
 ロロトリアジニル基、ジクロロトリアジニル基、
 2, 4 - ジクロロビリミジニル基、ビニルスルホ
 ニル基、 β - スルフェートエチルスルホニル基、
 β - クロロエチルスルホニル基又は β - スルフェ
 ートエチルアミノスルホニル基のような遊離基を
 有する反応性アゾ染料である。

ジエポキシド又はポリエポキシドも望ましい。
 この例としては、ブタン - 1, 4 - ジクリシジル
 エーテル(ジエポキシド)、グリセロールとエビ
 クロロヒドリンとの縮合生成物のようなトリエポ
 キシド、ポリアミドポリアミン - エビクロロヒド
 リンのようなポリエポキシドが挙げられる。

本発明にかかるカプセル化半透膜は、スルホン
 酸基を有するアゾ染料によつて変性させられるポ

るものである。しかし、その他の2種の結合様式
 も使用し得る。多くの場合、上記3個の橋かけ結
 合様式は、1個の成分(例えば、1の反応性染料)
 のみを使用することによつて可能となるが、2個
 又は3個の別異の化合物(染料及び金属塩)の逐
 次使用又同時使用によつても達成され得る。

キレート結合又は配位結合を通じて皮膜を橋か
 け結合すると認められる多価金属塩としては、Cu
 SO₄、CrCl₃及びFeCl₃が挙げられる。
 これらの塩は、単独で使用してもよいし、また、
 互いに組合せて使用してもよいし、また、共有結
 合(イオン結合)化合物とともに使用してもよい。

上述した、非イオン性、かつ、無色多官能基試
 薬としては、例えば、エポキシド、アジリジン、
 無水物、特に炭式カルボン酸イミド塩化物(塩化

シアメル又はテトラクロロビリミジン)、ジカルボン酸のジ塩化物、ジアルデヒド又はトリカルボン酸のトリ塩化物が挙げられる。

多くのものは、pH 及び温度のある範囲において、水溶液として使用し得る。ただし、塩化シアメルは、アプロテック溶媒に溶解しなければならない。

イオン性又は非イオン性多官能基化合物は、0.01～20 (0.1～20) 重の水溶液 (懸濁液) としてコーティングしたポリマーに使用し得る。これらの水溶液には、0.05～10 重量% 又は 0.05～5 (0.5～5) 重量% の橋かけ結合剤が含まれているのが望ましい。約 0.05～25 ミリ化学当量/g の橋かけ結合剤 (多官能基化合物) が膜のポリマー皮膚に作用 (結合) し得る。

ン性橋かけ結合剤が使用されることが望ましい。コーティング用ポリマー中に、すでにイオン基が存在する場合 (例えば、アニオン基又は両性 (ポリマー) 中におけるようなアニオン基及びカチオン基) には、基膜の表面をさらに帯電させることは不要である。非イオン性橋かけ結合剤による橋かけ結合工程で十分であるが、この非イオン性橋かけ結合剤の代りにイオン性橋かけ結合剤を使用してもよい。

イオン性多官能基を有する橋かけ結合剤は、基膜の表面及び/又は細孔を陽性又は陰性に帯電させ (イオン基を生成する)、基膜を橋かけ結合するように作用する。橋かけ結合は、1 段階又は 2 段階で生起する。

1 段階過程では、電荷を運ぶ化合物と定着剤 (例

ポリマー層の橋かけ結合は、より高い温度、例えば、40～130℃の範囲内で行われ得る。

例えば、塩化シアメルが使用された場合において、ポリエチレンイミンコーティング (アミノ基を有する) が反応するためには、膜 1 部に対し、塩化シアメル 0.5～5 部を含み得るこの試薬の水溶液 (水性-有機の (アセトン)) (懸濁液) を使用する。反応温度は、塩化シアメル (第 1 塩基原子の) の加水分解を防止するために、4℃未満例えば 0℃に維持されるべきである。pH 値は、約 8～11 とし、反応時間は、1 分間～5 時間とし得る。

非イオン性橋かけ結合剤は、原則としてイオン性の橋かけ結合剤とともに使用される。このイオン性橋かけ結合剤がまず使用され、次いで非イオ

例えば、アルカリ) とが同一浴中で使用される。

2 段階過程は、電荷を運ぶ化合物の吸着に関連する工程と、この工程に後続する、別異の反応溶液中での定着工程 (多官能基化合物とコーティング用ポリマーとの間の化学反応) とから成る。2 段階過程の方が望ましい。というのは、吸着溶液中の多官能基化合物の相対濃度は、より低く維持し得るとともに、この種の溶液は、幾度でも使用し得る一方で、他方、全反応時間は、1 段階過程の場合よりも短縮されるからである。

上記 2 段階過程においては、例えば、水溶液中の反応性染料の相対濃度は、0.5～3% とし得る。吸着工程は、例えば、20～35℃の温度で、かつ、2～60 分間行われる。pH 値は、4～8 とし得る。その後の定着工程は、水溶液中で行われ

得る。この水溶液の pH 値は、9～12に調整されている。反応時間は、約30分間とし得る。 pH 値は、所望の無機塩基（炭酸ナトリウム）又は有機塩基を用いることによつて所望の値に調整される。

本発明にかかるカプセル化半透膜は、使用目的により種々の形態（平面状又は管状）とし得る。例えば、シート状、葉状、管状、タブレット状、ポケット状、バッグ状、松笠状又は中空繊維状が挙げられる。苛酷な圧力に曝される場合には、本発明のカプセル化半透膜は、非織支持体、織布又は紙で作られた支持体、ワイヤスクリーン、又は穴あき板及び穴あきチューブ（モジュール）で防護することができる。上記の範囲内で、細孔の大きさは、温度を変えることによつて変化させるこ

とホルムアミドに溶けない程度に溶媒抵抗が改善されたこと。

高圧抵抗が改善されたこと（機械的安定性）。使用し得る圧力は、2～100バールであることができるが、好ましくは2～50バール、特に2～30バールが最適である。

以下に示す具体的用途においては、本発明にかかるカプセル化半透膜の効果が大きい。このカプセル化半透膜は、原則として、低イオン量又は比較的高いイオン量を有する多価イオン又は比較的高いイオン量を有する1価イオンから、低イオン量を有する1価イオンを分離する場合、又は非イオン性物質からイオン性物質を分離する場合、又は別異の分子量を有する化合物又は相互反対帯電状態の化合物を分離する場合に使用される。液体

とができ、同様に、用途に適合させることができる。このように、例えば、化学的変性過程の前後において膜を加熱処理（50～150℃）することによつて、孔の大きさを変えることができ、それによつて、カプセル化半透膜の透過率及び拒絶率を変えることができる。

本発明のカプセル化半透膜は、従来技術にかかる半透膜に比して以下に述べる効果を示す。

非帯電性（低分子若しくは高分子）化合物から帯電性化合物を分離する効率を高めたこと。

使用し得る pH 値は、12まで、好ましくは2～12の範囲であること。使用し得る温度は、80℃まで、好ましくは、室温（15～25℃）～80℃の範囲であること。

基膜が共通溶媒、例えば、 N, N -ジメチル-

の濃縮及び／又は精製又はこの液体に溶解している成分の分離のための分離プロセス（逆浸透若しくは限外濾過プロセス）は、カプセル化半透膜の一方側に、溶質が溶解した溶液を配置する工程と、この溶液及びカプセル化半透膜に液圧を加える工程とから成る。この液圧は、該溶液の浸透圧よりも高い。

- (1) 塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム又は酢酸ナトリウムのような塩又はこれらの酸から生ずる副産物^{及びこの混合物}のように、反応性混合物に含まれた他の物質から生ずる副産物から有機イオン性物質及び金属-有機イオン性物質を分離すること。
- (2) 染料及び螢光光沢剤の製造及び使用によつて生ずる廃液を浄化すること。
- (3) 水溶液からイオン性分子（塩）を分離すること。

と。すなわち、金属錯体、界面活性剤、染料又はタンパク質を含む水溶液の濃縮。この場合に得られる成果は、効率（単位時間当りの透過率）及び分離効率に関して、従来技術にかかる膜によつて得られる成果よりも良い。

膜の分離効率（拒絶率）は、以下のようにして測定され得る。焼結ステンレス鋼製の円板上に置かれた、表面積 13 cm² の円形膜がステンレス鋼製の円筒状セル中で使用される。相対濃度 C_1 （溶液 1 g に対する物質の g 数）の供試物質を含む 50 ml の溶液が上記ステンレス鋼製の円筒中の円形膜に対して注入され、窒素ガスを用いて 14 バールの圧力が加えられる。溶液は、磁力を用いて攪拌される。円形膜の出口側に集まつた液体は、精査されて、供試物質の含量（相対濃度） C_2 が

間当りのリットル数として表現される。

平面膜に関する測定の外にも、長さ 60 cm、外径 1.4 cm の管状膜に関する測定が行われた。この測定のために、管状膜は、ステンレス鋼製の穴あき管内に配置される。

全体は、ポリカーボネート製の管内に配置される。膜から流出するものは、この外側に位置するポリカーボネート製管とステンレス鋼管との間に存在する。液体は、加圧下（30 バール）で、乱流若しくは層流状態の溶液流として注入される。流量は、10～15 l/min. で一定に保たれる。拒絶率(Ⅳ)及び透過率(Ⅴ)は、平面膜の場合と同一の方法で計算される。

以下に示す代表例においては、化学構造式 (101～105) を有する染料及び無色化合物が、

測定される。実験の最初から 5 ml のサンプルを 3 個採つておく。一般に、膜を通つて流れる量及び 3 個のサンプルの組成は、一定である。拒絶率は、次の式を用いて得られた値から計算で求めることができる。

$$R = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100\%$$

単位面積及び単位時間当りの膜通過物質の量は、次式で表現される。

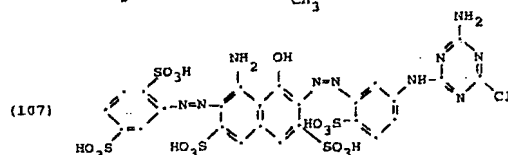
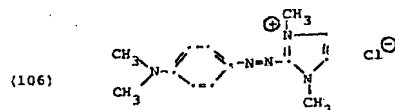
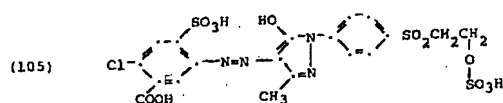
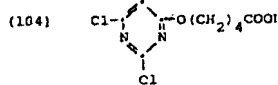
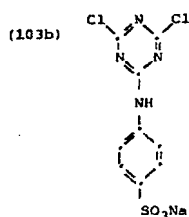
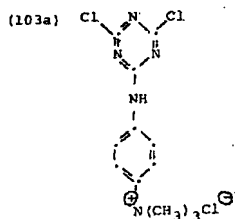
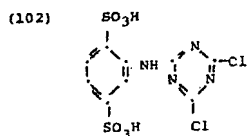
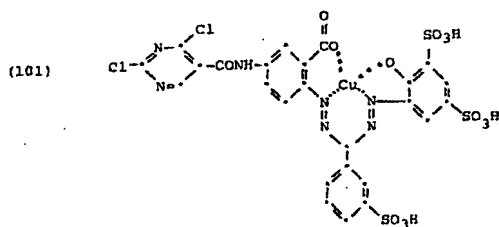
$$F = V \cdot S^{-1} \cdot t^{-1}$$

ただし、 V = 体積、 S = 膜表面積、 t = 時間とする。

F は、ほぼ $m^3 \times m^{-2} \times d^{-1}$ 、すなわち、膜の表面積の 1 平方メートル及び 1 日当りの立方メートル数として表現されるか又はほぼ $l \times m^{-2} \times h^{-1}$ 、すなわち、膜の表面積の 1 平方メートル及び 1 時

吸着されたポリマー層の橋かけ結合及び帯電剤として使用される。他方、化学構造式 (106) 及び (107) の染料は、供試溶液の中で使用される。

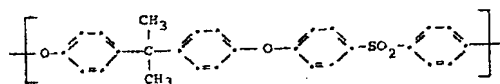
以下余白



~~吸着されたポリマー層の橋かけ結合及び帯電剤として使用される。他方、化学構造式(106)及び(107)の染料は、供試溶液の中で使用される。~~

代表例 1

化学構造式



(分子量は、約42000)

を有するポリマーから作られ、種々の溶液に対し表1に示された透過/拒絶特性を有するポリスルホン膜は、以下に示す、工程(a)～工程(k)から成る過程によつて変性せしめられる。

過程

(a)膜は、ポリエチレンジイミン(平均分子量3000)(5%)に浸漬される。このとき、pH8.5、時間は10分間。(b)水で2時間洗浄される。(c)塩化シアンルを含む、0～4℃の2%懸濁液に10分間浸漬する。(d)氷水で10分間洗浄する。(e)ポリエチレンジイミンの10%水溶液に浸漬する。このとき、pH8.5、時間は5分間。(f)2時間洗浄する。(g)その後、化学構造式(101)を有する反応性染料(1%)とNaCl(10%)とを含む浴中に15分間置かれる。(h)10秒間ドリップ乾燥される。(i)2%のNa₂CO₃浴に室温で30分間浸漬される。(j)水道水で10分間洗浄する。(k)その後、工程(c)に示された塩化シアンル浴中に5分間置かれる。変性膜の特

性は、表1に示されている。

表 1

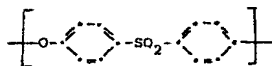
溶 質	溶質 相対濃度 %	変 性 前		変 性 後	
		拒絶率 %	透過率 $l/m^2 \cdot h$	拒絶率 %	透過率 $l/m^2 \cdot h$
化学構造式(107) の染料	1.5	6.9	26.0	99.6	9.6
化学構造式(106) の染料	2.0	5.0	7.5	98	3.3
コブローレンド	1.0	4.5	18.4	99.1	8.6
スルホニウムイオン NaCl	1.0	2.1	1.42	18	1.14
	1.0	0	2.70	6.9	1.52

試験条件 : pH 値 7.0、温度 25℃、2.0バールの平面膜

の透過率とを示した。同一のポリマー材料から作られ、同一方法で変性せしめられた管状膜は、相当量の有機カーボンを含む腐水に対し、55℃、pH 1.0及び2.0バールの条件下で9.3%の拒絶率と1100 $l/m^2 \cdot d$ の透過率とを示した。

代表例 3

化学構造式



の繰返し単位を有するポリスルホン膜は、代表例1の過程と同一過程で変性せしめられた。化学構造式(107)の染料(5%)に対する、非変性膜と変性膜とは、平面状の試験セル中、2.0バールの圧力下において、それぞれ、8.2%の拒絶率

安定性試験

上記変性膜から成る管は、pH 1.0、温度50℃及び圧力2.0バールで試験され、化学構造式(107)の染料の4%溶液に対し、初期値として9.9%の拒絶率と1800 $l/m^2 \cdot d$ の透過率を示した。2000時間連続使用後の拒絶率と透過率とは、それぞれ99.6%と1300 $l/m^2 \cdot d$ であつた。

代表例 2

代表例1と類似するが、化学構造式(107)の染料に対し、6.9%ではなく9.1%の拒絶率を示す膜が連続した工程(a), (b), (c), (d), (e), (f)及び(g)を通じて変性せしめられた。この変性膜は、化学構造式(107)の染料(5%、2.0バール、pH 7.0)に対し、99.6%の拒絶率と110 $l/m^2 \cdot h$

及び150 $l/m^2 \cdot d$ の透過率と99.1%の拒絶率及び88 $l/m^2 \cdot d$ の透過率とを示した。

代表例 4

代表例3は、ポリエチレンイミン以外のコーティング用ポリマーの10%溶液を使用して繰返された。これらのポリマーとしては、以下のものが使用された。

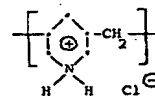
(I) ポリビニルアミン・HCl (分子量50000)

(II) ポリ(ビニルアミン/ビニルスルホネート)

(80/20) (分子量40000)

(III) ポリビニルアルコール (分子量20000)

(IV)



(分子量35000)

試験結果は、表2に示す通りである。

表 2

コーティング用 ポリマー	拒絶率 %	透過率 $1/m^2 \cdot h$
I	98.9	75
II	99.0	102
III	98.0	56
IV	99.2	68

試験条件：20パー、化学構造式(107)の染料1.5%、25℃(室温)

代表例 5

代表例1の変性過程が繰返された。ただし、10%ではなく1%のポリエチレンジアミンが工程(e)において使用され、また、ポリスルホンではなく、ポリアクリロニトリルから作られ、変性前におい

代表例 6

代表例2の変性過程が代表例5で示したポリアクリロニトリル膜を使用して繰返された。この結果は、表5に示す通りである。

表 5

溶 質	透過率 $1/m^2 \cdot h$	拒絶率 %
化学構造式(107)の染料1.5%	83	99.8
スルホン酸トルエン 2%	104	16
NaCl 2%	120	4

試験条件：代表例1と同一。

代表例 7

代表例5の変性過程が繰返された。ただし、帯電性多官能基化合物(化学構造式(101)の染料)との反応工程は、省略された。得られた膜は

て、表3に示した拒絶/透過特性を有し、変性後において、表4に示した拒絶/透過特性を有する限外濾過膜が使用された。

表 3 変性前のポリアクリロニトリル限外濾過膜

溶 質	試 験 条 件	透過率 $1/m^2 \cdot h$	拒絶率 %
化学構造式(107)の染料	0.5%, 20パー、室温	296	8.1
スルホン酸トルエン	2%, 20パー、室温	640	1.7
NaCl, 2%	2%, 20パー、室温	320	1.6

変性後の膜の特性は、表4に示す通りである。

表 4 変性後のポリアクリロニトリル限外濾過膜

溶 質	透過率 $1/m^2 \cdot h$	拒絶率 %
化学構造式(107)の染料1.5%	70	99.6
スルホン酸トルエン 2%	53	48
NaCl	76	11

試験条件：代表例1と同一。

スルホン酸トルエンに対し、代表例5で示した48%ではなく、わずかに1.5%の拒絶率を示すのみであつた。化学構造式(101)の染料の代りに、化学構造式(102), (103), (104)又は(105)の帯電性多官能基化合物を使用した場合には、表6に示す通り良好な結果が得られた。

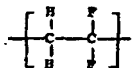
表 6

帯 電 剤	透過率 $1/m^2 \cdot h$	拒絶率 %
化学構造式(102)	89	99.2
" (103)	45	98.1
" (104)	62	99.9
" (105)	110	98.9

試験条件：化学構造式(107)の染料の1.5%供試溶質、20パー、pH 7.0、40℃。

代表例 8

ポリスルホンの代りに、化学構造式のフッ化が



分子量 100000

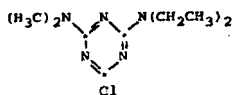
リビニリデンを使用して、代表例 1 の変性過程が繰返された。

変性膜は、変性前において、化学構造式 (107) の溶質に対し、86% の拒絶率を示していたが、変性後において、99.8% の拒絶率を示した。

代表例 9

代表例 2 に示した非変性膜は、10 分間ポリ(ビニルアミン-ビニルスルホネート-Na 塩) (60/40) (分子量 10000~50000) の

ン酸を含む廃水 (2%, pH は 10 より高い) に対する拒絶率は、透過率 $700 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$ において 96% に増加した。低分子溶質と塩化ナトリウムとの間の脱塩及び分離特性を実証するために、上記の膜は、化学構造式



を有する 100 ppm の化合物を含む人工廃水と 10% の NaCl との混合物を使用して試験された。

40 バールの圧力下において、有機化合物及び NaCl に対する拒絶率は、 $800 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$ の透過率において、それぞれ 88% 及び 9% であつた。

同膜は、その後、2.5 M の NaCl を含む (1

10% 水浴に浸漬されることによつて変性され、15 分間すすぎ洗いされ、pH 10 の 2% 塩化シアンル浴に 5 分間浸漬された。得られた膜は、化学構造式 (107) を有する供試溶質に対し、 $2000 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$ の透過率と 99.91% の拒絶率を示し、4, 4'-ジニトロスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸 (2% 溶液) に対し、 $1200 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$ の透過率において 93% の拒絶率を示した。

代表例 10

代表例 9 の変性過程が繰返された。ただし、塩化シアンル浴工程の後で、膜は、水中で 10 分間洗浄され、(PVAm-V8) 中での最初の 3 個の浸漬工程、15 分間のすすぎ洗い工程及び塩化シアンルによる橋かけ結合工程が繰返された。4, 4'-ジニトロスチルベン-2, 2'-ジスルホ

0.0 ppm) 同化合物の供試溶液を濃縮するのに使用された。その結果は、次の通りである。5 倍に濃縮した後、87% の質量平衡拒絶率は、有機溶質に対し 90% の平均拒絶率を示した。質量平衡拒絶率は 5% 未満であり、透過率は、依然 $740 \sim 780 \text{ l/m}^2 \cdot \text{d}$ の水準であつた (質量平衡: 全フィード量から抽出される全透過溶質)。

代表例 11

代表例 2 の変性過程が、一連の工程 (a), (b), (g), (h), (i), (j) 及び (k) を 2 回繰返して、繰返された。この 2 回の繰返しにおいて、ポリエチレンジアミンの相対濃度は、1.0% であり、洗浄工程 (b) の代りに、5 分間の排出工程が行われ、工程 (k) において、2% ではなく、0.1% の塩化シアンルが使用された。得られた膜は、化学構造式 (107) の染料、

4, 4'-ジニトロスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸(2%)及び塩化ナトリウム(NaCl)(1%)から成る供試溶質を分離するために、室温、20パーセント及びpH 7で、それぞれに対し99.9%の拒絶率/850ℓ/㎡・dの透過率と97.5%の拒絶率/1760ℓ/㎡・dの透過率と12%の拒絶率/2700NaClℓ/㎡・dの透過率とを示す。NaClがその他の2種の溶質に含まれている場合には、このNaClに対する拒絶率は負となる(すなわち、透過物は、フィード量よりも高い相対濃度のNaClを含む)。

ポリエチレンジアミン溶液の相対濃度が0.25~1%の範囲で変更され、排出工程(b)が120分間に達するような洗浄工程又は水道水中での浸漬工程である場合には、同様の結果が得られた。

ℓ/㎡・dの透過率と、5%の拒絶率/160ℓ/㎡・dの透過率とを示した。

代表例 1 3

この代表例 1 3は、反応性染料及び非イオン性橋かけ結合剤の両方が無色のイオン性橋かけ結合剤(多官能基試薬)によつて代替され得ることを示したものである。代表例 2の出発膜は、pH 8.5の1%ポリエチレンジアミン浴に10分間浸漬され、水道水で30分間洗浄され、室温、pH 7.0において30分間化学構造式(103b)の多官能基試薬の0.1%溶液中に置かれる。30分間洗浄した後、同ポリエチレンジアミン浴工程と化学構造式(103b)の多官能基試薬による橋かけ結合工程とは、同一手順で繰返される。得られた膜は、化学構造式(107)の染料(5%)及び、

代表例 1 2

代表例 1 1の変性過程が繰返された。ただし、工程(g)(工程(h)は不実施)において、化学構造式(101)の反応性染料は、化学構造式(103b)を有する無色の反応性中間体に代えられ、このとき水中で0.5%の相対濃度であり、周囲条件であり、pH 7.0であり、膜は、溶液中に20分間浸漬された。化学構造式(107)の染料(5%)、蔗糖(1%)、4, 4'-ジニトロスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸(2%)及びNaCl(1%)から成る供試溶質に対する拒絶率と透過率とは、25パーセント、pH 7及び室温において、それぞれの溶質に対し99.4%の拒絶率/160ℓ/㎡・dの透過率と、9.4%の拒絶率/1320ℓ/㎡・dの透過率と、9.8%の拒絶率/1960

4, 4'-ジニトロスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸(DNS)(2%)から成る供試溶質に対し、それぞれ、99.9%の拒絶率/940ℓ/㎡・dの透過率及び98.5%の拒絶率/800ℓ/㎡・dの透過率を示した。一のコーティング用ポリマーと化学構造式(103b)の試薬が使用された場合には、化学構造式(107)の染料(5%)から成る供試溶質に対する拒絶率と透過率とは、20パーセント、室温及びpH 7において、それぞれ98.6%と2100ℓ/㎡・dとを示した。

代表例 1 4

この代表例 1 3は、両性又は混合帯電性カプセル化が行われたことを示すものである。ポリエチレンジアミンの2層のコーティングを含む代表例 1.3の変性過程が繰返された。この繰返しにおいて、

しにおいて、ポリエチレンイミンの代りにジシアミド、塩化アンモニウム及びホルムアルデヒドの縮合生成物 (US-3290310) が同一条件で使用された。得られた膜は、化学構造式 (107) のもの (1.5%)、DNS (2%)、NaCl (1%) 及び蔗糖 (2%) から成る供試溶質に対し、それぞれ 99.6% の拒絶率 / 749 $\ell / m^2 \cdot d$ の透過率、98% の拒絶率 / 1624 $\ell / m^2 \cdot d$ の透過率、4.6% の拒絶率 / 1294 $\ell / m^2 \cdot d$ の透過率及び 89% の拒絶率 / 943 $\ell / m^2 \cdot d$ の透過率を示した。

代表例 18

代表例 11 の変性過程が繰返された。この繰返しにおいて、PH、温度及び相対濃度について同一条件で、ポリエチレンイミンは、エドロキシエ

の繰返し単位を有するカーボン樹脂を使用して繰返された。この結果は、表 8 に示す通りである。

表 8

膜 代表例	供 試 溶 質					
	化学構造式(107) の染料 (1.5%)		DNS (2%)		NaCl (1%)	
	拒絶率 (%)	透過率 $l/m^2 \cdot d$	拒絶率 (%)	透過率 $l/m^2 \cdot d$	拒絶率 (%)	透過率 $l/m^2 \cdot d$
19	99.8	597	99	1306	23	1481
20	99.9	443	98.6	1344	18.8	1493
21	99.9	1260	99.2	1842	6.4	2600

試験条件： 20 バール、PH 7、室温